

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3121491 A1**

⑤1 Int. Cl. 3:  
**B44F1/12**  
B 41 M 3/14  
D 21 H 5/10  
G 07 D 7/00

②1 Aktenzeichen: P 31 21 491.6  
②2 Anmeldetag: 29. 5. 81  
④3 Offenlegungstag: 13. 5. 82

*Benutzung*

②3 Innere Priorität:  
13.06.80 DE 30223291

30.05.80 DE 30206009

⑦2 Erfinder:

Kaule, Wittich, Dipl.-Phys. Dr., 8035 Gauting, DE; Schwenk,  
Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 8031 Puchheim, DE; Stenzel,  
Gerhard, Dipl.-Phys. Dr., 8000 München, DE

⑦1 Anmelder:

GAO Gesellschaft für Automation und Organisation mbH,  
8000 München, DE

⑤4 **Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen, sowie Verfahren zur Echtheitsprüfung des Wertpapiers und Vorrichtung zum Durchführen des Prüfverfahrens**

Wertpapier mit einverleibten oder aufgedruckten lumineszierenden Echtheitskennzeichen, welche im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums absorbierenden oder im Infraroten einen transparenten Bereich haben in dem der Luminophor auch emittiert. Durch die Absorption im Sichtbaren werden unerwünschte parasitäre Emissionen unterdrückt, welche die Luminophore bei entsprechender Anregung visuell erkennbar machen würden. Zum Nachweis der Echtheit des Dokuments wird die Emission im Infraroten herangezogen. Geeignete Luminophore sind Seltenerdmetall-Luminophore in geeigneten Wirtsgittern, insbesondere in Ferritgittern oder Granatgittern, welche als absorbierende Elemente Übergangsmetallionen enthalten.

(31 21 491)

DE 3121491 A1

GAO  
Gesellschaft für Automation  
und Organisation mbH  
Euckenstraße 12  
8000 München 70

"Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen, sowie Verfahren zur Echtheitsprüfung des Wertpapiers und Vorrichtung zur Durchführung des Prüfverfahrens".

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen auf der Basis von mit Seltenerdmetallen dotierten Wirtsgittern, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter  
5 im wesentlichen im gesamten sichtbaren Bereich und gegebenenfalls zusätzlich im nahen IR absorbiert und in wesentlichen Teilen des sichtbaren oder des nahen IR-Bereichs anregbar ist und im IR  
10 einen optisch transparenten Bereich hat, in dem die Substanz ausschließlich emittiert.

20.05.81

2. Wertpapier nach Anspruch 1, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das absorbierende  
Wirtsgitter an die Emissionslinien der verwendeten  
Dotierung derart angepaßt ist, daß es zumindest  
5 in den Bereichen der sichtbaren und gegebenenfalls  
im nahen IR befindlichen Emissionslinien derart  
stark absorbiert, daß jede im sichtbaren Bereich  
und gegebenenfalls im nahen IR-Bereich auftretende  
Emission unterdrückt wird.

10

3. Wertpapier nach Anspruch 1 oder 2, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t , daß das Wirtsgitter  
ein Mischgitter aus einem im sichtbaren und gegebenenfalls  
im nahen IR-Bereich absorbierenden und  
15 einem nichtabsorbierenden Gitter gleicher Struktur  
ist.

20

4. Wertpapier nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h -  
n e t , daß das Wirtsgitter als aktive Dotierung  
Ionen der Seltenen-Erde-Metalle insbesondere Elemente  
der Ordnungszahl 58 bis 71 enthält.

25

5. Wertpapier nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h -  
n e t , daß das Absorptionsvermögen durch den Anteil  
von absorbierenden zu nichtabsorbierenden  
Wirtsgitterbestandteilen eingestellt ist.

201501

6. Wertpapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der optisch transparente Bereich zwischen 0,7 und 10  $\mu\text{m}$  liegt.

5 7. Wertpapier nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der optisch transparente Bereich zwischen 1,1 und 10  $\mu\text{m}$  liegt.

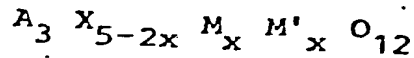
10 8. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter als absorbierende Elemente im sichtbaren und gegebenenfalls nahen IR absorbierende Übergangsmetallionen enthält.

15 9. Wertpapier nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter als absorbierende Elemente Metalle der Nebengruppen VI, VII oder VIII enthält.

20 10. Wertpapier nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter als absorbierende Elemente Kobalt, Nickel, Mangan oder Eisen enthält.

25 11. Wertpapier nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter eine Granatstruktur, eine Perowskitstruktur oder Ferritstruktur aufweist.

12. Wertpapier nach Anspruch 11, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sich die Granatstruk-  
tur durch die allgemeine Formel



beschreiben läßt, wobei

A die Seltenerdmetalle mit Ausnahme von Neodym,  
Praseodym und Lanthan sowie deren Gemische  
untereinander oder mit Lanthan, Praseodym, Neodym  
und Wismut,

X ein Metall aus der Gruppe Eisen, Aluminium, Gallium  
und Indium,

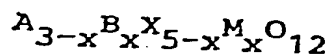
M ein Metall aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel,  
Mangan und Zink,

M' ein Element aus der Gruppe Silizium, Germanium,  
Zinn und Zirkonium

bedeutet und der Index x Werte zwischen 0 und 2,5 an-  
nehmen kann.

13. Wertpapier nach Anspruch 12, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das Wirtsgitter  $Y_3Fe_4Ni_{0,5}$   
 $Ge_{0,5}O_{12}$  ist

14. Wertpapier nach Anspruch 11, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß sich die Granatstruktur  
durch die allgemeine Formel



beschreiben läßt, wobei

20.05.01

A die Seltenerdmetalle mit Ausnahme von Neodym, Praseodym und Lanthan sowie deren Gemische untereinander oder mit Neodym, Praseodym, Lanthan und Wismut,

5 B ein Element aus der Gruppe Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium, Mangan, Zink und Kadmium,

10 X ein Metall aus der Gruppe Eisen, Aluminium, Gallium und Indium,

M ein Element aus der Gruppe Silizium, Germanium, Zinn, Tellur, Zirkonium und Titan

15 bedeutet und der Index x Werte zwischen Null und 3 annehmen kann.

20 15. Wertpapier nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter  

$$Y_2CaFe_4SiO_{12}$$
ist.

25 16. Wertpapier nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Granatstruktur durch die allgemeine Formel

$$A_3Fe_{5-x}M_xO_{12}$$
beschreiben läßt, wobei

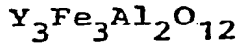
30 A die Seltenerdmetalle mit Ausnahme von Neodym, Praseodym und Lanthan sowie deren Gemische untereinander oder mit Neodym, Praseodym, Lanthan und Wismut,

29.05.81

M ein Metall aus der Gruppe Aluminium, Gallium, Indium und Chrom

5 bedeutet und der Index x Werte zwischen 0 und 5 annehmen kann.

10 17. Wertpapier nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter



ist.

15 18. Wertpapier nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Granatstruktur durch die allgemeine Formel

$A_{3-2x}B_{2x}X_{5-x}V_xO_{12}$   
beschreiben läßt, wobei

20 A die Seltenerdmetalle mit Ausnahme von Neodym, Praseodym und Lanthan sowie deren Gemische untereinander oder mit Neodym, Praseodym, Lanthan und Wismuth,

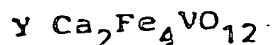
25 B ein Element aus der Gruppe Magnesium, Kalzium, Strontium und Barium,

X ein Element aus der Gruppe Aluminium, Gallium, Indium und Eisen

30 bedeutet und der Index x Werte zwischen 0 und 1,5 annehmen kann.

20.000.000

19. Wertpapier nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter



ist.

5

20. Wertpapier nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter eine Perovskitstruktur nach der allgemeinen Formel

10



aufweist, wobei

A ein Seltenerdmetall und/oder Wismut und

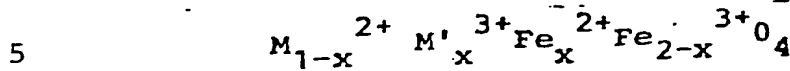
15

X ein oder mehrere absorbierende Übergangsmetalle, vorzugsweise Kobalt, Nickel, Mangan oder Eisen bedeuten.

...



21. Wertpapier nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter eine Ferritstruktur nach der allgemeinen Formel



aufweist, wobei

M ein oder mehrere zweiwertige Metalle aus der Gruppe Indium, Kadmium, Kobalt, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer oder Magnesium,

M' für ein oder mehrere dreiwertige Lanthanide (Ordnungszahl 58-71) steht und der Index x Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann.

22. Wertpapier nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz mindestens einer der Druckfarben zugemischt ist.

23. Wertpapier nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsvermögen in Abhängigkeit von der Helligkeit der verwendeten Druckfarbe derart gewählt ist, daß keine oder nahezu keine Verfälschung der Druckfarben eintritt.

24. Wertpapier nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß bei Anwendung in sehr hellen Druckfarben die lumineszierende Substanz mit nur geringem Absorptionsvermögen ausgestattet ist.

25. Wertpapier nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß bei Anwendung in sehr dunklen Druckfarben die lumineszierende Substanz mit relativ hohem Absorptionsvermögen ausgestattet ist.

20.05.01

26. Wertpapier nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz der Papiermasse beigemischt ist.

5

27. Wertpapier nach Anspruch 22 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz zumindest teilweise großflächig auf/in dem Wertpapier vorgesehen ist.

10

28. Wertpapier nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz in Form von Streifen auf/im Wertpapier vorgesehen ist.

15

29. Wertpapier nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz als unsichtbare, das Wertpapier zumindest teilweise bedeckende Schicht, vorgesehen ist.

20

30. Wertpapier nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz durch entsprechend präparierte Melierfasern im Papiervolumen vorliegt.

25

31. Wertpapier nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz durch einen entsprechend präparierten Sicherheitsfaden im Papiervolumen vorliegt.

30

...

29.05.81

32. Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung eines Wertpapiers nach einem der Ansprüche 1 - 31, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das Anregungslicht als auch das emittierte Lumineszenzlicht in mehrere Kanäle bestimmter spektraler Bandbreite aufgeteilt wird und daß das Lumineszenzlicht in den einzelnen Emissionskanälen in Abhängigkeit von den in zeitlicher Folge nacheinander zur Anregung herangezogenen spektral begrenzten Anregungskanälen gemessen und daß die so erhaltene Meßwertmatrix als Echtheitskriterium verwendet wird.

33. Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung eines Wertpapiers nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das Anregungs- und Emissionsspektrum jeweils in drei nicht überlappende Kanäle bestimmter spektraler Bandbreite aufgeteilt werden.

34. Vorrichtung für Anwendung eines Prüfverfahrens nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufteilung des Anregungs- und des Emissionsspektrums in mehrere Kanäle bestimmter spektraler Bandbreite mittels Interferenzfilter erfolgt.

200501

Die Erfindung bezieht sich auf ein Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen auf der Basis von mit Seltenerdmetallen dotierten Wirtsgittern.

5

Unter der Bezeichnung "Wertpapier" werden hier Banknoten, Scheckformulare, Aktien und Briefmarken sowie Ausweise, Kreditkarten, Scheckkarten, Pässe, Flugscheine und andere Urkunden und Dokumente verstanden.

10

15

Die Absicherung von Wertpapieren gegen Fälschung mittels lumineszierender Substanzen ist schon seit langem bekannt. Bereits in der DE-PS 449 133 aus dem Jahre 1925 und der DE-PS 497 037 aus dem Jahre 1926 wird das Einbringen von lumineszierenden Substanzen in Wertpapiere beschrieben, wobei die Luminophore mit ultravioletten oder anderen unsichtbaren Strahlen anregbar sind und im sichtbaren Bereich emittieren.

20

25

30

In den US-PS 34 73 027 und 35 25 698 sind Luminophore und deren Verwendung als Codierfarben auf der Basis von mit Seltenerdmetallen dotierten Wirtsgittern, die gegebenenfalls koaktiviert sind, beschrieben, bei denen die Anregung im UV-Bereich und kurzwelligen sichtbaren Bereich und die Emission im sichtbaren oder IR-Bereich erfolgen kann, wobei die Emissionen im IR-Bereich zur Erweiterung des verwendbaren Spektralbereiches Verwendung finden.

29.05.81

Die in der DE-OS 25 47 768 beschriebenen koaktivierten Ytterbium-Erbium Seltenerdmetall-Luminophore werden im IR-Bereich angeregt und emittieren im sichtbaren Bereich.

5

Die Verwendung von Luminophoren zur Absicherung von Datenträgern wird ferner in der DE-OS 15 99 011 beschrieben sowie in der DE-OS 29 03 073, wobei die dort beschriebenen Leuchtstoffe im IR-Bereich angeregt werden und emittieren.

10

In der Patentliteratur und der wissenschaftlichen Literatur wurden eine sehr große Anzahl verschiedener Seltenerdmetall-Luminophore beschrieben, die als Einkristalle für Festkörperlaser und andere Zwecke geeignet sind. Beispielsweise kann auf die US-PS 34 47 851 und 34 80 877 hingewiesen werden, in denen Kristalle mit Granatstruktur für die Lasertechnik und für andere Zwecke beschrieben werden, jedoch die Absicherung von Wertpapieren mit Luminophoren nicht angesprochen ist.

15

20

25

30

Der Stand der Technik bezüglich der Absicherung von Wertpapieren mit lumineszierenden Substanzen läßt sich dahingehend zusammenfassen, daß die Anregung der Luminophore im nicht sichtbaren Bereich, d. h. im UV- oder IR-Bereich, erfolgt, während die Emission im sichtbaren Spektrum entweder erwünscht ist oder als nicht störend angesehen wird.

20.05.81

Die Luminophore werden bei Wertpapieren als Papierzusätze, als Papiereinlagerungen, beispielsweise als Melierfasern oder Sicherheitsfäden, oder in Druckfarben eingesetzt.

5

Es hat sich herausgestellt, daß bei der Absicherung von Wertpapieren mit Seltenerdmetall-Luminophoren wegen ihrer im folgenden beschriebenen Eigenschaften Schwierigkeiten auftreten. In neueren Veröffentlichungen werden daher meist "Datenkarten", d. h. im allgemeinen mehrschichtige Wertpapiere beschrieben, bei denen diese Schwierigkeiten, z. B. durch dicke Siebdruckschichten, Folieneinbettung oder dergleichen, umgangen werden können.

15

Schwierigkeiten bei der Absicherung von Wertpapieren, insbesondere Banknoten, mit Seltenerdmetall-Luminophoren ergeben sich durch deren Korngröße. In den bereits vorgenannten Druckschriften, nämlich der US-PS 34 73 027 und der DE-OS 25 47 768 werden Korngrößen von einigen  $\mu\text{m}$  aufwärts genannt. Für übliche Druckpigmente sind jedoch Korngrößen unter  $1\mu\text{m}$  erforderlich. Übliche bisher verwendete Seltenerdmetall-Luminophore weisen beim Zerkleinern unter einer bestimmten Korngröße keine ausreichende Effektivität mehr auf. Sie müssen da-

20

her in großen Mengen eingesetzt werden; dies verursacht hohe Kosten und führt häufig zu nicht lösbaren technologischen Problemen, weil dazu die Grenze der Belastbarkeit der Druckfarbe mit Zusatzstoffen überschritten werden müßte.

25

Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten bezüglich der Korngröße werden teilweise lösliche organische Seltenerdmetall-Luminophore beschrieben, die jedoch naturgemäß nicht die für den Banknotendruck erforderliche Lösungsmittlechtheit aufweisen.

30

0121401  
29.05.81

Bei der Absicherung von Wertpapieren wurde bisher bevorzugt Wert darauf gelegt, daß bei Anregung im UV- oder IR-Bereich Lumineszenz im sichtbaren Bereich auftritt oder in dem mit handelsüblichen Bildwandlern leicht zugänglichen nahen IR-Bereich. Bei der automatischen Echtheitserkennung von Wertpapieren stellt es jedoch einen zusätzlichen Sicherheitsfaktor dar, wenn die Absicherung nicht sichtbar ist oder es nicht möglich ist, diese mit üblichen Hilfsmitteln sichtbar zu machen.

In der DE-OS 15 99 011 wurde zur Tarnung von Beschriftungen bereits das Abdecken mit einer Folie vorgeschlagen. Abgesehen davon, daß die Folie selbst sichtbar ist und damit auf den Ort der Beschriftung besonders hinweist, ist die Abdeckung mit Folien bei Banknoten und ähnlichen Wertpapieren unzweckmäßig.

3121491

5 Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung von Wertpapieren mit einer Absicherung in Form von lumineszierenden Substanzen, die möglichst schwer erkennbar sind und insbesondere keine Emission im sichtbaren Spektralbereich zeigen und die in geringer Menge eingesetzt werden können.

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Wertpapier mit lumineszierenden Substanzen auf der Basis von mit Seltenerdmetallen dotierten Wirtsgittern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Wirtsgitter im wesentlichen im gesamten sichtbaren Bereich und gegebenenfalls zusätzlich im nahen IR absorbiert und in wesentlichen Teilen des sichtbaren oder des  
15 nahen IR-Bereichs anregbar ist und im IR einen optisch transparenten Bereich hat, in dem die Substanz ausschließlich emittiert.

20 Das Wirtsgitter enthält als absorbierenden Gitterbestandteil vorzugsweise ein Übergangsmetall, insbesondere ein Metall der Nebengruppen VI, VII und VIII des Periodischen Systems der Elemente. Besonders geeignet sind Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen, wobei das Wirtsgitter vorzugsweise eine  
25 Perovskit- oder Granatstruktur aufweist.

Der optisch transparente Bereich oder das optische Fenster des Wirtsgitters liegt vorzugsweise zwischen 1,1 und 10  $\mu\text{m}$  oder 0,7 und 10  $\mu\text{m}$ .



Außerhalb des optischen Fensters und insbesondere im sichtbaren oder nahen IR-Bereich liegende Emissionen werden durch das Absorptionsverhalten des Wirtsgitters unterdrückt. Beispielsweise werden  
5 bei einem optischen Fenster von 1,1 bis 8  $\mu\text{m}$  und einem Absorptionsbereich von 0,3 bis 1,1  $\mu\text{m}$  alle Emissionslinien im sichtbaren Bereich und im nahen IR-Bereich, der mit einem handelsüblichen Bildwandler zugänglich ist, unterdrückt. Auf diese  
10 Weise ist sichergestellt, daß bei jedweder Anregung der Luminophore keine Emission im sichtbaren Bereich und dem leicht zugänglichen nahen IR-Bereich auftreten kann und somit die Absicherung absolut "unsichtbar" bzw. eine Mustererkennung  
15 auch bei Anwendung üblicher technischer Hilfsmittel nicht möglich ist.

Die Anwendung von Seltenerdmetall-Luminophoren mit im gesamten sichtbaren Bereich absorbierendem Gitter wurde bisher nur für Laser vorgeschlagen. Dieser  
20 Vorschlag fand jedoch keine technische Anwendung. Aus diesem Grund ist eine handelsübliche Verfügbarkeit der bei den erfindungsgemäßen Wertpapieren eingesetzten lumineszierenden Substanzen  
25 ausgeschlossen.

Der Anregungsbereich liegt im sichtbaren und gegebenenfalls zusätzlich im nahen IR. Dieser Bereich deckt sich mit dem Strahlungsbereich von starken  
30 Lichtquellen, wie Halogenlampen, Blitzlampen und Xenonbogenlampen. Aus diesem Grund können bei den erfindungsgemäßen Wertpapieren sehr geringe Stoffmengen eingesetzt werden. Wegen der geringen er-

201501

5      erforderlichen Stoffmenge ist eine Verarbeitung  
in für Wertpapieren üblichen Druckverfahren  
möglich. Weiterhin ist wegen der geringen Stoff-  
menge ein Nachweis, beispielsweise durch chemi-  
sche Analyse, außerordentlich erschwert.

10      Bei üblichen "durchsichtigen", d. h. im sicht-  
baren wenig absorbierenden kristallinen Seltenerdmetall-Luminophoren sind für eine effektive  
Anregung und Emission verhältnismäßig große  
15      Kristalle erforderlich. Bei kleinen Korngrößen  
sinkt die Effektivität schnell ab und ist bei  
Korngrößen unter 1  $\mu\text{m}$  auf unpraktikabel niedere  
Werte gesunken. Bei den in den erfindungsgemäßen  
Wertpapieren eingesetzten stark absorbierenden  
Seltenerdmetall-Luminophoren erfolgt die Anre-  
gung von Haus aus nur in einer vergleichsweise  
dünnen Schicht. Das Zerkleinern der Kristalle  
20      unter 1  $\mu\text{m}$  vermindert daher die Effektivität  
nicht. Die Luminophore können aufgrund ihrer  
geringen Korngröße in Simultandruck- und Stahl-  
druckfarben eingesetzt werden.

25      Die absorbierenden Wirtsgitterbestandteile können  
teilweise durch nichtabsorbierende Wirtsgitterbe-  
standteile, wie beispielsweise Aluminium, Vanadium,  
Gallium und Indium substituiert werden. Die Eigen-  
schaften der Unterdrückung von Lumineszenz im sicht-  
baren Bereich und das den starken Lichtquellen  
30      angepasste Anregungsspektrum bleiben erhalten.  
Die Absorption des Stoffes wird geringer und  
dieser läßt sich daher auch als Zusatzstoff für  
hellere Farbtöne einsetzen. Die gegebenenfalls

...

29.05.81

geringe Effektivität des weniger absorbierenden Luminophors wird durch die weniger störende Absorption des helleren Farbstoffes ausgeglichen. Dunkle Farben dagegen nehmen viel Anregungslicht weg,  
 5 d. h. man braucht zur Absicherung derselben sehr effektive, stark absorbierende, dunkle Luminophore.

Weniger stark absorbierende Wirtsgitter, bei denen die absorbierenden Wirtsgitterbestandteile zum Teil durch nicht absorbierende Wirtsgitterbestandteile ersetzt sind, können auch bei Papierzusätzen verwendet werden. Hier sind helle Zusatzstoffe erwünscht, die sich bei der Abstimmung der Papierfarbe nicht störend bemerkbar machen. Da hier Korngrößen von 20 µm leicht eingearbeitet werden können, wird ein verminderter Absorptionskoeffizient durch die größeren Teilchendimensionen ausgeglichen.  
 10  
 15

Die absorbierte Strahlungsintensität  $I_{\text{abs}}$  zur einfallenden Intensität  $I_0$  verhält sich wie  
 20

$$I_{\text{abs}}/I_0 = 1 - e^{-ad}$$

25  
 a = Absorptionskoeffizient  
 d = Lichteindringtiefe

Aus der Gleichung folgt, daß bei einer Korngröße von 20 µm statt 1 µm ein um den Faktor 20 kleinerer Absorptionskoeffizient genügt, um pro Teilchen dieselbe Lichtmenge zu absorbieren. e-  
 30 ren.

20.05.51

Weniger stark absorbierende Wirtsgitter lassen gemäß obenstehender Gleichung bei dünnen Schichten das meiste Anregungslicht wirkungslos hindurchtreten. Bei stark absorbierenden Wirtsgittern wird das einfallende Licht fast vollständig absorbiert und im Falle hohen Quantenwirkungsgrades fast vollständig in Lumineszenzlicht umgewandelt. Luminophore mit stark absorbierendem Wirtsgitter bieten sich damit außer für Druckverfahren mit geringem Farbauftrag, z. B. dem Offset-Druck, auch für die Absicherung von Wertpapieren durch Aufdampfen und Sputtern an.

Bevorzugt werden bei den erfindungsgemäßen Wertpapieren lumineszierende Substanzen eingesetzt, die lösungsmittellecht sind und allen bezüglich Banknotenfarben vorgeschriebenen Beständigkeitsprüfungen entsprechen. Bei weniger hohen Ansprüchen an die Beständigkeit können aber natürlich auch andere Stoffe, die nicht alle diese bei der Banknotenherstellung üblichen Anforderungen erfüllen, verwendet werden.

Wie bereits erwähnt, ist das Anregungsspektrum der bei den erfindungsgemäßen Wertpapieren eingesetzten Luminophore optimal an die spektrale Strahlungsverteilung von Lichtquellen mit gutem Wirkungsgrad angepaßt, die kompakt aufgebaut und unkompliziert betrieben werden können, wie beispielsweise Halogenlampen und Xenonblitzlampen. Durch den breiten Absorptionsbereich der Luminophore wird die Strahlungsintensität dieser Lichtquellen maximal genutzt.

20.05.81

Die Anregung erfolgt bei den Luminophoren über  
das absorbierende Wirtsgitter. Die Energie wird  
auf das Seltenerdmetallion übertragen. Die Emis-  
sion erfolgt bei den entsprechenden Emissions-  
5 linien der Seltenerdmetallionen.

Das Wirtsgitter soll im wesentlichen im gesamten  
sichtbaren Bereich und gegebenenfalls zusätzlich  
im nahen IR-Bereich absorbieren. Es ist nicht er-  
10 forderlich, daß das Wirtsgitter im gesamten sicht-  
baren Bereich vollständig absorbiert. Es genügt  
vielmehr, daß die Absorption in jenen Bereichen  
erfolgt, wo eine sichtbare oder gegebenenfalls  
im nahen IR gelegene Emission auftreten kann. Auch  
15 eine verringerte Absorption des Wirtsgitters in be-  
stimmten Spektralbereichen ist ausreichend, so-  
lange sichergestellt ist, daß durch die Absorption  
des Wirtsgitters mögliche Emissionen im Sichtbaren  
vermieden werden. Die gewünschten Eigenschaften der  
20 Luminophore liegen jedenfalls dann vor, wenn im Sicht-  
baren und möglichst auch im nahen IR-Bereich  
keine Emissionen auftreten und damit die Absi-  
cherung "unsichtbar" ist bzw. mit handelsübli-  
chen Geräten, wie Bildwandlern, nicht beobachtet  
25 werden kann.

Unter "nahe IR" wird hier definitionsgemäß der  
Spektralbereich vom langwelligen sichtbaren  
Licht bis 1,1  $\mu\text{m}$  verstanden. Dieser Bereich ist  
30 durch handelsübliche Bildwandler zugänglich.

Die aktiven Dotierungen sind Seltenerdmetalle, insbesondere Elemente mit den Ordnungszahlen 58 bis 71, die Emissionslinien im IR-Bereich haben. Bevorzugte Dotierungen sind einzelne oder mehrere der Stoffe Erbium, Holmium, Thulium, Dysprosium.

Vorzugsweise weisen die Luminophore eine Perovskit- oder eine Granatstruktur auf.

Unter Perovskiten werden hier Verbindungen der allgemeinen Formel



verstanden, wobei

A ein Seltenerdmetall und/oder Wismut und

X ein oder mehrere absorbierende Übergangsmetalle, vorzugsweise Kobalt, Nickel, Mangan oder Eisen bedeuten.

Wie bereits erwähnt, kann das Wirtsgitter ein Mischgitter aus einem absorbierenden und einem nichtabsorbierenden Gitter gleicher Struktur sein, d. h. das absorbierende Übergangsmetall X kann teilweise durch andere Elemente ersetzt sein. Insbesondere kommen in Frage dreiwertige Elemente, wie Aluminium, Gallium, Indium und Scandium sowie vierwertige zusammen mit zweiwertigen Elementen, wie Silizium oder Germanium mit Calcium, Magnesium und/oder Zink.

200501

Als Granate werden hier insbesondere  
Verbindungen der nachstehend aufgeführten  
allgemeinen Formeln F1 bis F4 bezeichnet.

- 5 F1:  $A_3X_{5-2x}M_xM'_xO_{12}$
- F2:  $A_{3-x}B_xX_{5-x}M_xO_{12}$
- F3:  $A_3Fe_{5-x}M_xO_{12}$
- 10 F4:  $A_{3-2x}B_{2x}X_{5-x}V_xO_{12}$

Dabei bedeutet

A in allen Fällen: ein oder mehrere Seltenerdmetalle mit  
Ausnahme von Neodym, Praseodym und  
15 Lanthan. Letztgenannte Elemente können  
nur als Gemischbestandteile vorhanden  
sein. Als Gemischbestandteil kommt auch  
Wismut in Frage.

20 X in allen Fällen: ein Element aus der Gruppe Eisen,  
Aluminium, Gallium und Indium,

M' ein Element aus der Gruppe Silizium,  
Germanium, Zinn und Zirkonium,

25 M bei F1: ein Element aus der Gruppe Eisen,  
Kobalt, Nickel, Mangan und Zink,

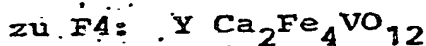
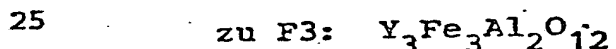
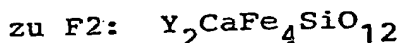
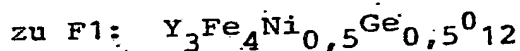
30 bei F2: ein Element aus der Gruppe Silizium,  
Germanium, Zinn, Tellur, Zirkonium  
und Titan,

35 bei F3: ein Element aus der Gruppe Aluminium,  
Gallium, Indium und Chrom,

B: ein Element aus der Gruppe Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium, Mangan, Zink und Kadmium.

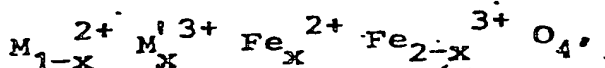
5 Wie die Formeln F1, F2 und F4 ausweisen, ist die  
Bildung von "Mischgranaten" nicht nur auf den gegen-  
seitigen Ersatz von Elementen der Oxidationsstufe 3  
beschränkt. Bei F1 und F2 werden sowohl 2wertige als  
auch 4wertige Elemente zusammen in das Gitter ein-  
10 gebaut, wobei durch die angegebene Stöchiometrie  
der notwendige Ladungsausgleich erzielt wird; bei F4  
gilt gleiches für den Einbau von 2wertigen und 5wer-  
tigen Elementen; hingegen beschreibt F3 den Austausch  
von Eisen durch 3wertige Elemente für die kein Ladungs-  
15 ausgleich erfolgen muß.

Der Index x kann Werte zwischen 0 und maximal 5 annehmen,  
wobei dieser Wert von der Stöchiometrie begrenzt wird und  
sichergestellt sein muß, daß ein absorbierender Bestand-  
20 teil vorliegt. Bevorzugte Beispiele von "Mischgranaten"  
zu den Fällen F1 bis F4 sind



Es versteht sich, daß diese Gitter zum  
30 Erzielen von Lumineszenz noch mit den Ionen der  
Seltenerdmetalle dotiert werden müssen.

Eine weitere geeignete Gruppe von Verbindungen sind mit  
Seltenerdmetallen dotierte Ferrite, der allgemeinen  
35 Formel





wobei M ein oder mehrere zweiwertige Metalle aus der Gruppe Indium, Cadmium, Kobalt, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Magnesium und M' für eine oder mehrere dreiwertige Lanthanide (Ordnungszahl 58-71) wie Ytterbium, Erbium, Thulium, Dysprosium, Holmium, Gadolinium oder Samarium steht. In diesem Fall ist zur Ladungskompensation das dreiwertige Eisen mehr oder weniger durch Eisen der Oxidationsstufe 2 ersetzt, der Index kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Geeignete Luminophore für die erfindungsgemäßen Wertpapiere werden nachstehend anhand von Beispielen näher beschrieben.

#### Beispiel 1

Herstellung von Erbium-aktiviertem-Yttrium-Eisen-Indium-Mischgranat  $Y_{2,8}Fe_4InO_{12}:Er_{0,2}$

63,22 g Yttriumoxid  $Y_2O_3$ , 7,65 g Erbiumoxid  $Er_2O_3$ , 64 g Eisenoxid  $Fe_2O_3$ , 27,76 g Indiumoxid  $In_2O_3$  und 60 g entwässertes Natriumsulfat  $Na_2SO_4$  werden innig vermischt, im Aluminiumoxidtiegel 6 Stunden auf 840°C erhitzt, erneut vermahlen und weitere 14 Stunden auf 1100°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser das Flußmittel herausgewaschen und bei 100° C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle vermahlen.

Man erhält ein hellgrünes Pulver mit einer mittleren Korngröße von kleiner 1µm.

Bei Anregung mit sichtbarem Licht zeigte dieser Luminophor, der ein aus Fig. 1 ersichtliches Anregungsspektrum aufweist keinerlei Lumineszenz im sichtbaren Bereich, jedoch wie aus Fig. 2  
5 ersichtlich eine besonders starke Lumineszenz-emission mit charakteristischer Struktur bei etwa  $1,5 \mu\text{m}$  im IR-Bereich, wo das Wirtsgitter optisch transparent ist. Auch bei Anregung im UV- und IR-Bereich konnte keine Lumineszenz  
10 im sichtbaren Bereich beobachtet werden.

Demgegenüber zeigen übliche mit Erbium dotierte Luminophore mit transparentem Wirtsgitter eine grüne Lumineszenz bei  $0,52$  bis  $0,55 \mu\text{m}$ . Bei den  
15 erfindungsgemäß verwendeten Luminophoren tritt diese grüne Lumineszenz wegen der im sichtbaren Bereich absorbierenden Wirtsgitter nicht auf. Die verbleibende Infrarot-Lumineszenz bei etwa  $1,5 \mu\text{m}$  ist intensiver als bei üblichen transparenten Wirtsgittern. Diese Fluoreszenz liegt  
20 auch außerhalb des mit handelsüblichen Bildwandlern zugänglich nahen IR-Bereich.

In Fig. 4 ist die spektrale Strahlungsverteilung einer Xenon-Blitzlampe und in Fig. 5 die spektrale Strahlungsverteilung einer Halogenglühl-  
25 lampe gezeigt. Das Anregungsspektrum (Fig. 1) läßt erkennen, daß dieses den genannten starken Lichtquellen optimal angepaßt ist.

## Beispiel 2

Herstellung von  $Y_{0,8}MnO_3:Er_{0,2}$

5 18,06 g Yttriumoxid  $Y_2O_3$ , 7,65 g Erbiumoxid  $Er_2O_3$  und  
17,39 g Braunstein  $MnO_2$  werden intensiv miteinander in  
einer Achatmühle gemischt, im Platintiegel abgefüllt  
und 96 Stunden lang auf  $900^\circ C$  erhitzt.  
Man erhält ein schwarzes Pulver, das bei Anregung  
10 im Sichtbaren und nahen Infrarot eine Lumineszenz  
bei  $1,5 \mu m$  zeigt, aber keinerlei Emission im sicht-  
baren Bereich.

Das Remissionsspektrum dieses Luminophors ist in  
15 Fig. 3 gezeigt. Daraus ist ersichtlich, daß eine  
starke Absorption im sichtbaren Bereich bis etwa  
 $1000 \mu m$ -vorliegt und sich danach im IR-Bereich  
ein optisches Fenster anschließt.

20

## Beispiel 3

Herstellung von  $Y_{0,8}CoO_3:Er_{0,2}$

25 18,06 g Yttriumoxid  $Y_2O_3$ , 7,65 g Erbiumoxid  $Er_2O_3$  und  
16 g Kobaltoxid  $Co_3O_4$  werden wie unter Beispiel '2 behandelt.  
Man erhält ein grau-schwarzes Pulver, das bei An-  
regung im Sichtbaren und nahen Infrarot eine Lu-  
mineszzenz bei  $1,5 \mu m$  zeigt, aber keinerlei Emission  
30 im sichtbaren Bereich.

Beispiel 4

Herstellung von  $Y_{0,8}CoO_3:Ho_{0,2}$

- 5 Analog Beispiel 3; das Erbiumoxid wird durch  
7,56 g Holmiumoxid  $Ho_2O_3$  ersetzt.  
Man erhält ein grau-schwarzes Pulver, das bei  
Anregung im Sichtbaren und nahen Infrarot eine  
Lumineszenz bei  $2\mu m$  zeigt, aber keinerlei Emis-  
10 sion im sichtbaren Bereich.

Beispiel 5

- 15 Herstellung von  $ErFeO_3$

- 19,17 g Erbiumoxid  $Er_2O_3$ , 7,99 g Eisenoxid  $Fe_2O_3$  und  
9 g entwässertes Natriumsulfat  $Na_2SO_4$  werden sorgfältig ge-  
mischt und in einem Aluminiumoxidtiegel 14 Stun-  
den bei  $1100^\circ C$  geglüht. Nach dem Abkühlen wird  
20 das Natriumsulfat mit Wasser herausgewaschen und  
der Rückstand bei  $100^\circ C$  an Luft getrocknet.  
Man erhält ein ocker-farbenes Pigment, das bei  
Anregung im Sichtbaren und nahen Infrarot eine  
Lumineszenz bei  $1,5\mu m$  zeigt, aber keinerlei  
25 Emission im sichtbaren Bereich.

### Beispiel 6

Herstellung von  $\text{Er}_{0,8}\text{FeO}_3:\text{Ho}_{0,2}$

5 30,6 g Erbiumoxid  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 7,6 g Holmiumoxid  $\text{Ho}_2\text{O}_3$   
16 g Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 31 g entwässertes Natrium-  
sulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  werden wie unter Beispiel 4 beschrieben be-  
handelt. Man erhält ein ocker-farbenes Pigment, das bei  
Anregung im Sichtbaren und nahen Infrarot eine  
10 Lumineszenz bei 1,5  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$  zeigt, aber  
keinerlei Emission im sichtbaren Bereich.

### Beispiel 7

15 Herstellung von  $\text{Yb}_{0,8}\text{FeO}_3:\text{Ho}_{0,2}$

31,5 g Ytterbiumoxid  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 7,6 g Holmiumoxid  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  
16 g Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 28 g Natriumsulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
werden wie unter Beispiel 5 beschrieben behandelt, jedoch  
20 60 Stunden bei 1100°C geglüht.  
Man erhält ein dunkelbraunes Pulver, das bei An-  
regung im Sichtbaren und nahen Infrarot eine  
Lumineszenz bei 2  $\mu\text{m}$  zeigt, aber keinerlei Emission  
im sichtbaren Bereich.

### Beispiel 8

Herstellung von  $\text{Y}_{0,8}\text{NiO}_3:\text{Er}_{0,2}$

30 18,06 g Yttriumoxid  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 7,65 g Erbiumoxid  $\text{Er}_2\text{O}_3$  und  
14,95 g Nickeloxid  $\text{NiO}$  werden sorgfältig gemischt, in  
Platinschiffchen abgefüllt und in einem Quarzrohr unter

reinem Sauerstoff 48 Stunden auf 1150° C erhitzt.  
Man erhält ein hellgrünes Pulver, das bei Anregung  
im Sichtbaren und nahen Infrarot eine Lumineszenz  
bei 1,5 µm zeigt, aber keinerlei Emission im sicht-  
baren Bereich.

#### Beispiel 9

10 Herstellung von  $Gd_{2,8}Fe_5O_{12}:Tm_{0,2}$

101,5 g Gadoliniumoxid  $Gd_2O_3$ , 7,72 g Thuliumoxid  $Tm_2O_3$ ,  
79,9 g Eisenoxid  $Fe_2O_3$  und 65 g Natriumsulfat  $Na_2SO_4$  wer-  
den wie in Beispiel 8 beschrieben aufgearbeitet. Man er-  
hält ein grünes Pulver, das bei Anregung im Sicht-  
baren und nahen Infrarot eine Lumineszenz bei  
1,8 µm zeigt, aber keinerlei Emission im sicht-  
baren Bereich.

20

#### Beispiel 10

Herstellung von  $Gd_{2,95}Fe_2Ga_3O_{12}:Dy_{0,05}$

25 106,94 g Gadoliniumoxid  $Gd_2O_3$ , 1,86 g Dysprosiumoxid  $Dy_2O_3$ ,  
31,9 g Eisenoxid  $Fe_2O_3$ , 56,3 g Galliumoxid  $Ga_2O_3$  und  
65 g entwässertes Natriumsulfat  $Na_2SO_4$  werden sorgfältig ge-  
mischt, in Aluminiumoxidtiegel abgefüllt und 14  
Stunden bei 1100° C geglüht. Nach dem Abkühlen  
30 wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser  
das Flußmittel herausgewaschen und bei 100° C  
an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst

hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend  
in einer Rührwerkskugelmühle vermahlen. Man er-  
hält ein hellgrünes Pulver mit einer mittleren  
Korngröße von ca.  $1\mu\text{m}$ , das bei Anregung im  
Sichtbaren und nahen Infrarot eine Lumineszenz  
bei  $2,7\mu\text{m}$  zeigt, aber keinerlei Emission im  
sichtbaren Bereich.

Wie beispielsweise aus den zum 1. Beispiel ge-  
hörigen Anregungs- und Emissionsspektrums er-  
sichtlich, ist für alle genannten erfindungsge-  
mäßten Absicherungsstoffe das breite Anregungs-  
spektrum im Sichtbaren, welches sich zum Teil  
bis ins nahe UV und nahe IR erstreckt, charak-  
teristisch. In diesem Anregungsbereich werden  
die den Dotierungen eigenen Emissionsbereiche  
unterdrückt. Die in den Beispielen genannten  
dreiwertigen Seltenenerdmetallionen haben in üblichen  
(nicht in diesem Bereich absorbierenden) Wirts-  
gittern bei UV-Anregung folgende Emissionsfar-  
ben: Dysprosium ( $\text{Dy}^{3+}$ ) gelb, Thulium ( $\text{Tm}^{3+}$ ) blau, Hol-  
mium ( $\text{Ho}^{3+}$ ) orange-rot, Erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ) grün.  
In den erfindungsgemäßen Pigmenten treten diese  
Emissionen nicht auf. Die Beispiele wurden so  
gewählt, daß nicht nur im sichtbaren Bereich,  
sondern auch im nahen IR-Bereich, in dem Bild-  
wandler arbeiten, keine Emissionen auftreten.

Die Wertpapiere gemäß der Erfindung können mit  
den Luminophoren in vielfältiger Weise ausge-  
stattet werden. Die Luminophore können in die  
Druckfarben, in das Papier oder in einen Sicher-  
heitsfaden eingebracht werden. Das Einbringen

in das Papier selbst ist deshalb möglich, weil das Papier in weiten Bereichen des IR keine Absorption zeigt. Von besonderer Bedeutung ist, daß die Luminophore wegen ihrer Kornfeinheit und hohen Effektivität auch beim Guillochendruck eingesetzt werden können.

Nachstehend wird die Herstellung von Offset-Druckfarben mit den erfindungsgemäß eingesetzten Luminophoren beispielhaft beschrieben.

100 g eines Ölmodifizierten Urethanalkydharnes, 10 g Zirkonocotat, 60 g Scheuerpaste, 160 g gebleichtes Leinöl, 250 g phenolmodifiziertes Kolophoniumharz und 210 g hochsiedendes aromatenfreies Mineralöl wurden auf einem Dreiwalzenstuhl innig vermischt. In diesem Firnis wurden 100 g des Luminophors gemäß Beispiel 1 und 100 g eines Farbpigmentes zur Erzielung eines bestimmten Farbtönen, z. B. Permanentgelb H10G, Hansarot 3B, Hostapermgrün 8G oder Hostapermblau AR, zugegeben (alles eingetragene Warenzeichen der Fa. Hoechst). Es wurde jeweils eine dem Farbpigment entsprechende intensiv gefärbte Druckfarbe erhalten.

Zur Erzielung hellerer Farbtöne wurde der Anteil des Farbpigmentes verringert und anstelle des Luminophors gemäß Beispiel 1 jener des Beispiels 8 verwendet.

Firnis, Farbpigment und Luminophor wurden auf dem Dreiwalzenstuhl innig vermischt. Die erhaltenen Druckfarben zeigten sich für den Banknoten-Guillochen-



20.05.81

druck geeignet, ohne daß sich Linienüberschneidungen und Schlingen zusetzten.

5 Ein geeignetes Prüfgerät zur Echtheitsbestimmung der Luminophore ist aus Fig, 6 ersichtlich. Dabei wird eine zu untersuchende Banknote 1 mittels einer nicht dargestellten Transportvorrichtung auf einem Tisch 2 über ein Fenster 3  
10 gebracht. Aus dem Fenster 3 tritt gebündeltes Anregungslicht, welches von den Beleuchtungseinheiten 6, 7 und 8 herrührt. Die Beleuchtungseinheiten bestehen aus Lampen 9, 10 und 11, Linsen 14, 13 und 12, welche das von den jeweils  
15 betätigten Lampen 9, 10 oder 11 ausgehende Licht in einem parallelen Strahlengang umwandeln und Interferenzfilter 16, 17 und 18, welche vom Licht der Lampen 9, 10 und 11 jeweils nur den gewünschten Spektralbereich zum Prüfbereich der Banknote  
20 hindurchlassen. Die spektrale Emission der Lampen 9, 10 und 11 muß dementsprechend derart beschaffen sein, daß der durch die jeweiligen Interferenzfilter 16, 17 und 18 bestimmte Spektralbereich möglichst gleichmäßig mit Lichtstrahlung abge-  
25 deckt wird.

Das von den Beleuchtungseinheiten 6, 7 und 8 durch die Interferenzfilter 16, 17 und 18 hindurchtretende Licht wird über dichroitische Spiegel 19 und  
30 20 zur Sammellinse 21 geführt und durch diese im Prüfbereich 15 der Banknote 1 gebündelt. Zwischenwände 28 sorgen dafür, daß ausschließlich das durch die Interferenzfilter gefilterte Licht zum Prüfbereich 15 der Banknote gelangt und Streu-  
35 licht unterdrückt wird.

20.05.01

Mittels des von der Sammellinse 21 im Prüfbereich 15 gebündelten Anregungslichtes werden die im Prüfbereich befindlichen Lumineszenzstoffe zur Emission angeregt, wenn dies aufgrund der Lumineszenzeigenschaften der Stoffe möglich ist.

Die von den Lumineszenzstoffen emittierte Strahlung wird über eine weitere Sammellinse 24 in eine ebenfalls abgeschlossene Kammer 5 projiziert, in der mehrere Lichtempfangseinheiten 25, 26 und 27 angeordnet sind. Ähnlich dem Aufbau der Beleuchtungseinheiten 6, 7 und 8 sind auch die Lichtempfangseinheiten durch Zwischenwände 28 voneinander getrennt. Mittels dichroitischer Spiegel 30 und 31 wird die vom Prüfbereich 15 kommende Strahlung derart aufgeteilt, daß auf jedem der Fotodetektoren 32, 33 und 34 mit Hilfe von Sammellinsen 37, 36 und 35 ein Teil der emittierten Strahlung gebündelt werden kann. Mittels der Interferenzfilter 40, 39 und 38 wird sichergestellt, daß von den Fotodetektoren lediglich Strahlung genau definierter Wellenlängenbereiche erfaßt wird.

Die dargestellte Vorrichtung erlaubt es, einen im Prüfbereich 15 befindlichen Luminophor wechselweise getaktet mit verschiedenen Anregungsstrahlungen aus genau definierten Wellenlängenbereichen zu bestrahlen. Mit Hilfe der in der Kammer 5 angeordneten Lichtempfangseinheiten kann außerdem die von dem Luminophor emittierte Strahlung ebenfalls in exakt definierte unterschiedliche Wellenlängenbereiche unterteilt empfangen und gemessen werden.

20.05.81

Taktet man mittels einer nicht dargestellten Steuer-  
einheit die einzelnen Beleuchtungseinheiten der Reihe  
nach durch und erfaßt man die vom Prüfbereich 15 emit-  
tierte Strahlung taktsynchron mittels der Lichtempfangs-  
5 einheiten, so kann ein in vorgegebenen Bereichen be-  
liebiges Emissionsspektrum anhand von bis zu 9 Meß-  
werten mit sehr hoher Zuverlässigkeit vermessen und  
identifiziert werden. Die 9 Meßwerte entsprechen  
einer 3 x 3 Matrix, welche entsteht, wenn man zu je-  
10 der der drei Anregungen die Emission in den  
drei spektral begrenzten Meßbereichen feststellt.

Neben dem bereits genannten Vorteil, daß in der be-  
schriebenen Vorrichtung keine bewegliche Teile  
15 Verwendung finden, durch die die Funktionsfähigkeit  
beeinträchtigt bzw. die Störanfälligkeit erhöht wer-  
den könnte, erhält man durch die ortsfeste Anordnung  
aller Bauteile den weiteren Vorteil der einfachen  
und betriebssicheren Anordnung und Justierung aller  
20 Bauteile. Des weiteren ist durch die Prüfung einer  
"spektralen Matrix" eine besonders einfache und be-  
sonders sichere Identifizierung von Luminophoren  
gegeben. Da ein Lumineszenzstoff schon mit drei  
oder vier der möglichen Prüfungen relativ ein-  
25 deutig zu identifizieren ist, erhält man mit der  
in Fig. 6 gezeigten Anordnung eine Prüfvorrichtung,  
die allein über steuerungstechnische Maßnahmen  
(Software) die optimale Anpassung an verschiedenste  
Lumineszenzstoffe ermöglicht. Bei der individuellen  
30 Anpassung der Einzelprüfungen an einen zu identi-  
fizierenden Luminophor wird dabei vorteilhafterweise

29.05.01

nicht nur die Prüfung von spektralen Emissionsmaxima vorgenommen, sondern auch das Vorliegen von charakteristischen Minima, bei schmalbandigen Lumineszenzstoffen gegebenenfalls direkt neben den Maxima, erfaßt.

Wegen der großen Zahl der Filter in den verschiedenen Kanälen ist aus der Anordnung und dem Vorhandensein der optischen Bauelemente kein direkter Rückschluß auf die zu prüfenden Merkmalsstoffe möglich. Dies stellt einen zusätzlichen Schutz vor Ausspähung der Merkmalseigenschaften dar. Durch einfache Abänderung der individuellen auf einen Lumineszenzstoff zugeschnittenen und im jeweiligen Prüfprogramm gespeicherten Prüfmatrix ist außerdem die Umstellung auf einen anderen Lumineszenzstoff möglich. Mechanische Eingriffe in die Prüfoptik sind hierfür nicht notwendig.

\*\*\*

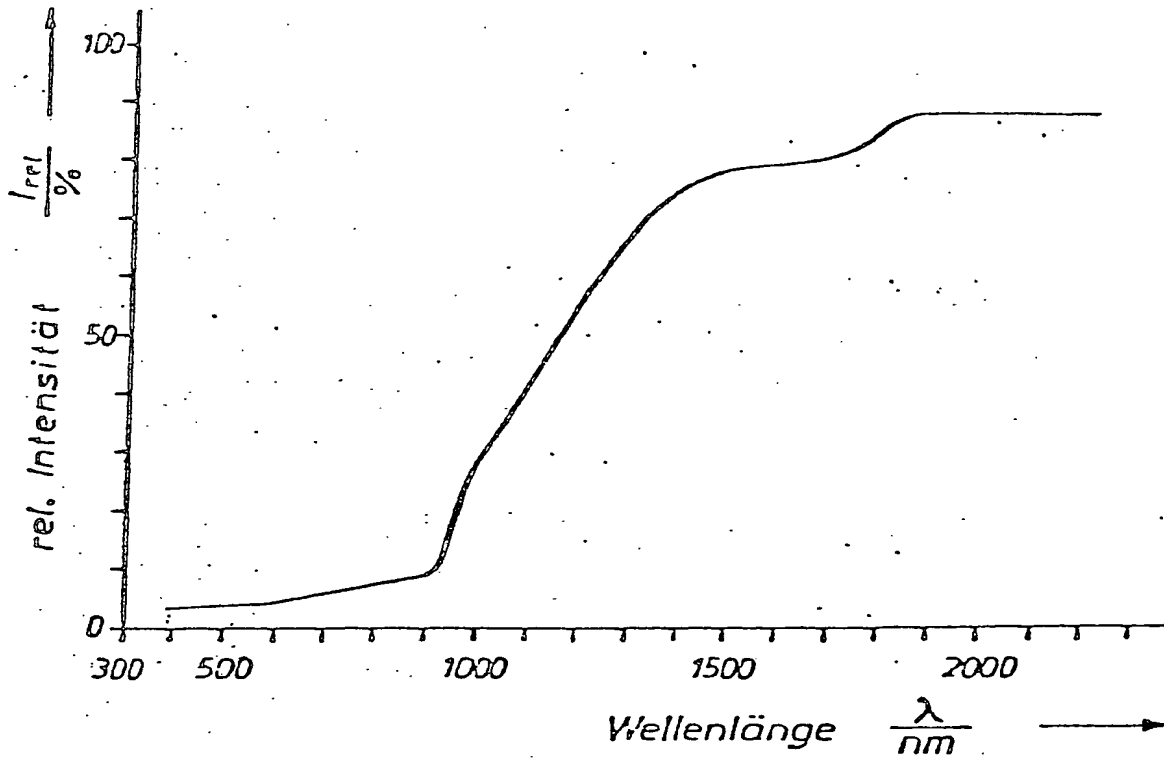


Fig. 3

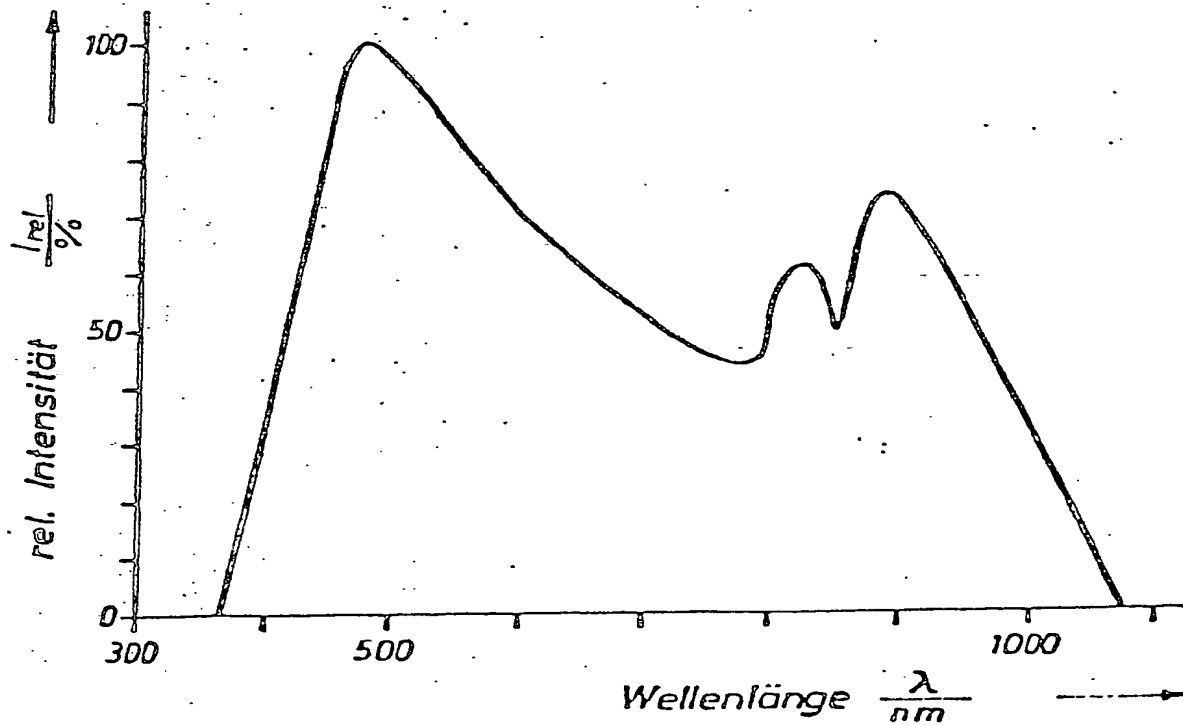


Fig. 4

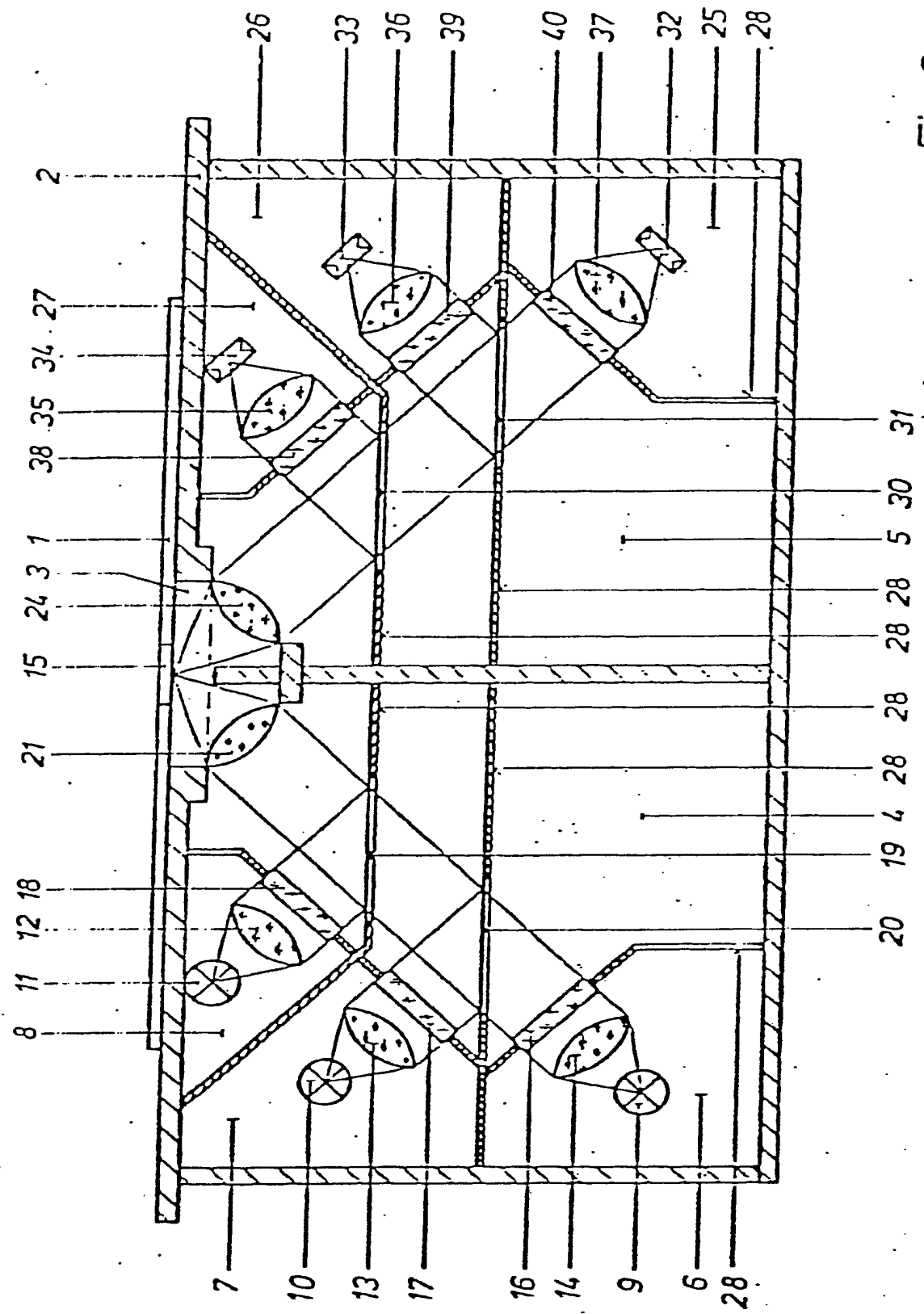
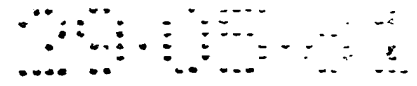


Fig. 6

- 39 -

Nummer: 3121491  
Int. Cl.<sup>3</sup>: B44F 1/12  
Anmeldetag: 29. Mai 1981  
Offenlegungstag: 13. Mai 1982

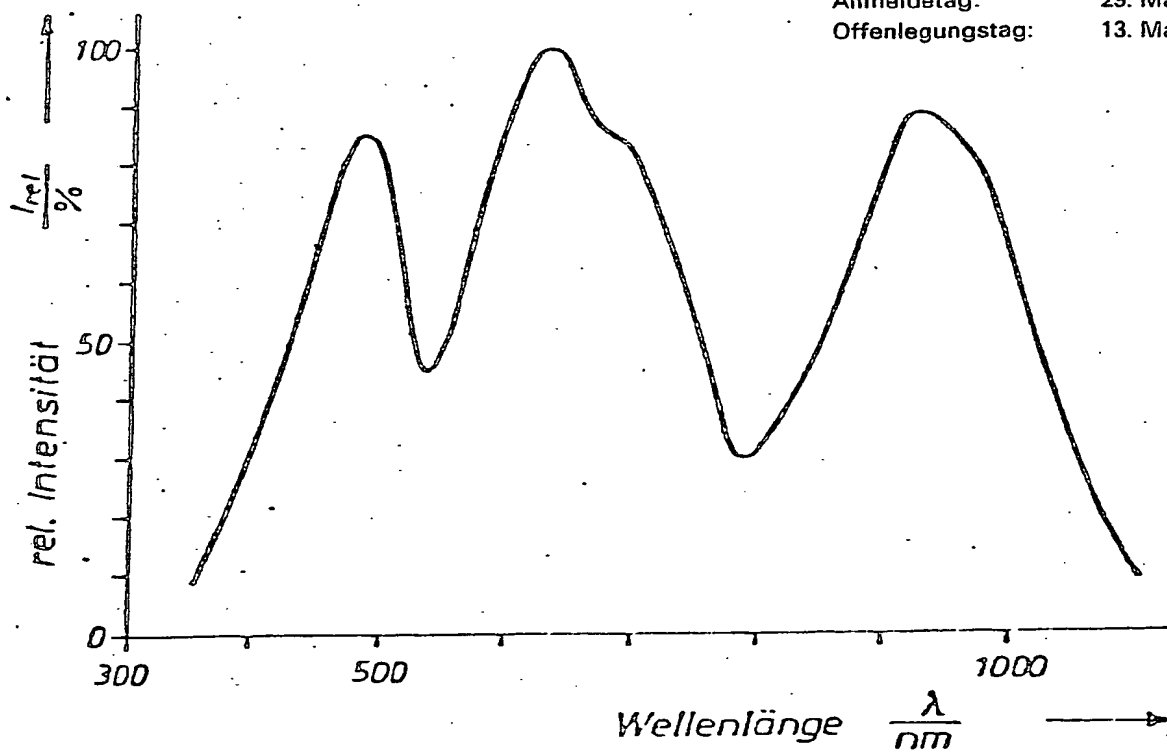


Fig. 1

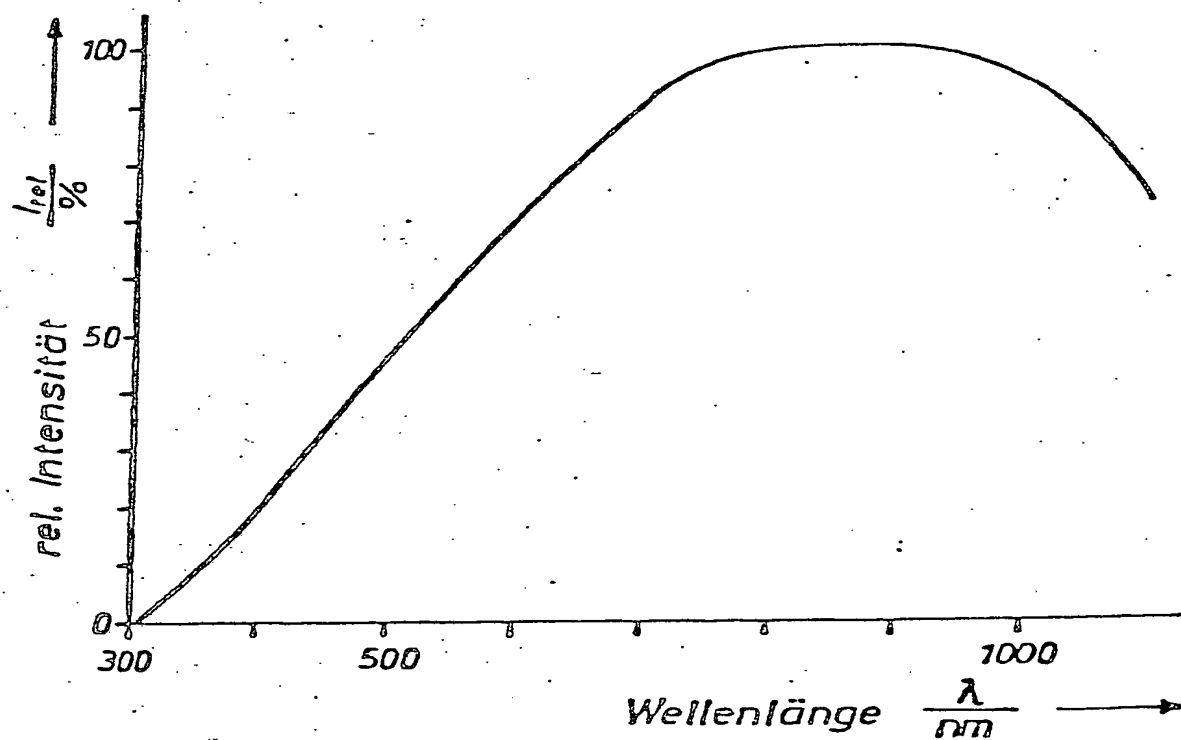


Fig. 5

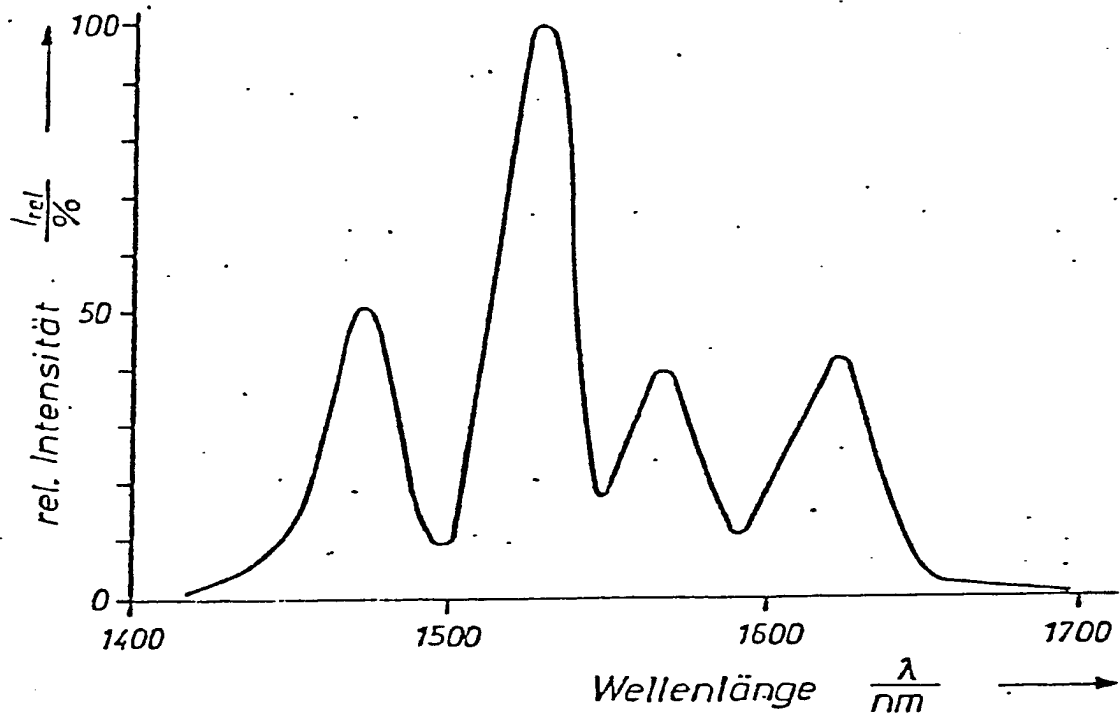


Fig. 2